

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-044507

(43)Date of publication of application : 09.03.1985

(51)Int.Cl.

C08F 10/00

C08F 4/02

C08F 4/64

(21)Application number : 58-152517

(71)Applicant : TOHO TITANIUM CO LTD

(22)Date of filing : 23.08.1983

(72)Inventor : TERANO MINORU

SOGA HIROKAZU

KIMURA KOHEI

INOUE MASUO

MIYOSHI KATSUYOSHI

(54) CATALYTIC COMPONENTS AND CATALYST THEREOF FOR OLEFIN POLYMERIZATION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a novel catalyst capable of giving highly stereoregular olefin polymer, comprising (1) a reaction product from dialkoxymagnesium, aromatic dicarboxylic acid ester, halogenated hydrocarbon and titanium halide, (2) a silicon compound, and (3) an organoaluminum compound.

CONSTITUTION: The objective catalyst comprising the following three components: (A) a reaction product from (i) dialkoxymagnesium (e.g., diethoxymagnesium), (ii) aromatic dicarboxylic acid mono- or diester (e.g., dimethyl phthalate), (iii) halogenated hydrocarbon (e.g., chlorobenzene), and (iv) titanium halide of formula TiX_4 (X is halogen) (e.g., titanium tetrachloride), (B) a silicon compound of formula $(R)(OR')_{3-m}$ (R is H, alkyl, or aryl; R' is alkyl or aryl; $0 \leq m \leq 4$) (e.g., phenyltriethoxysilane), and (C) an organoaluminum compound (e.g., triethylaluminum).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-44507

⑪ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)3月9日

C 08 F 10/00
4/02
4/64

7445-4J

1 0 6

審査請求 未請求 発明の数 2 (全12頁)

⑭ 発明の名称 オレフィン類重合用触媒成分および触媒

⑮ 特 願 昭58-152517

⑯ 出 願 昭58(1983)8月23日

⑰ 発 明 者	寺 野 稔	茅ヶ崎市茅ヶ崎511-3-103
⑰ 発 明 者	曾 我 弘 和	神奈川県足柄上郡中井町遠藤430
⑰ 発 明 者	木 村 公 平	神奈川県高座郡寒川町岡田2409
⑰ 発 明 者	井 上 益 男	茅ヶ崎市ひばりが丘1-28
⑰ 発 明 者	三 好 勝 芳	茅ヶ崎市南湖2-15-43
⑰ 出 願 人	東邦チタニウム株式会 社	東京都港区虎ノ門1丁目26番5号
⑰ 代 理 人	弁理士 片 桐 光 治	

明 細 書

1. 発明の名称

オレフィン類重合用触媒成分および触媒

2. 特許請求の範囲

(1) (A) (a) ジアルコキシマグネシウム、(b) 芳香族ジカルボン酸のモノおよびジエステル、(c) ハロゲン化炭化水素、および(d) 一般式 TiX_4 (式中 X はハロゲン元素である。) で表わされるチタンハロゲン化合物を接触させて得られ、

(B) 一般式 $SiR_m(OR')_{4-m}$ (式中、R は水素、アルキル基またはアリール基であり、R' はアルキル基またはアリール基であり、m は $0 \leq m \leq 4$ である。) で表わされるケイ素化合物、および

(C) 有機アルミニウム化合物と組合わせて用いることを特徴とするオレフィン類重合用触媒成分。

(2) 成分(a)を成分(c)に懸濁させ、得られた懸濁液を、成分(d)に添加して接触反応させ、その際、いずれかの時点で成分(b)を共存させることにより

得られる特許請求の範囲第(1)項記載の触媒成分。

(3) 該ジアルコキシマグネシウムが、ジエトキシマグネシウムまたはジプロポキシマグネシウムである特許請求の範囲第(1)項または第(2)項記載のオレフィン類重合用触媒成分。

(4) 該芳香族ジカルボン酸のモノおよびジエステルが、フタル酸またはテレフタル酸のモノおよびジエステルである特許請求の範囲第(1)項または第(2)項記載のオレフィン類重合用触媒成分。

(5) 該フタル酸またはテレフタル酸のモノおよびジエステルが、ジメチルフタレート、ジメチルテレフタレート、ジエチルフタレート、ジエチルテレフタレート、ジプロピルフタレート、ジプロピルテレフタレート、ジブチルフタレート、ジブチルテレフタレート、ジイソブチルフタレート、ジアミルフタレート、ジイソアミルフタレート、エチルブチルフタレート、エチルイソブチルフタレート、またはエチルプロピルフタレートである特許請求の範囲第(4)項記載のオレフィン類重合用触媒成分。

(6) 該ハロゲン化炭化水素が、常温で液体である芳香族または脂肪族炭化水素の塩化物である特許請求の範囲第(1)項または第(2)項記載のオレフィン類重合用触媒成分。

(7) 該ハロゲン化炭化水素が、クロルベンゼン、ベンジルククロライド、プロピルククロライド、ブチルククロライド、ジクロルエタン、トリクロルエタン、四塩化炭素、クロロホルムまたは塩化メチレンである特許請求の範囲第(1)項または第(2)項記載のオレフィン類重合用触媒成分。

(8) 該ハロゲン化炭化水素が、プロピルククロライド、ジクロルエタン、クロロホルム、四塩化炭素および塩化メチレンである特許請求の範囲第(1)項または第(2)項記載のオレフィン類重合用触媒成分。

(9) 該チタンハロゲン化合物が、 $TiCl_4$ である特許請求の範囲第(1)項または第(2)項記載のオレフィン類重合用触媒成分。

00 該ケイ素化合物が、フェニルおよびアルキルアルコキシシランである特許請求の範囲第(1)項または第(2)項記載のオレフィン類重合用触媒成分。

00 該有機アルミニウム化合物が、トリエチルアルミニウムおよびトリイソブチルアルミニウムである特許請求の範囲第(1)項または第(2)項記載のオレフィン類重合用触媒成分。

01 該オレフィン類が、エチレン、プロピレンおよび1-ブテンであり、これらの単独重合または共重合に用いられる特許請求の範囲第(1)項記載のオレフィン類重合用触媒成分。

03(A) (a) ジアルコキシマグネシウム、(b) 芳香族ジカルボン酸のモノおよびジエステル、(c) ハロゲン化炭化水素、および(d) 一般式 TiX_4 (式中Xはハロゲン元素である。) で表わされるチタンハロゲン化合物を接触させて得られる触媒成分；

(B) 一般式 $SiR_m(OR')_{4-m}$ (式中Rは水素、アルキル基またはアリール基であり、R'はアルキル基またはアリール基であり、mは $0 \leq m \leq 4$ である。) で表わされるケイ素化合物；および

(C) 有機アルミニウム化合物
よりなるオレフィン類重合用触媒。

04 成分(A)が特許請求の範囲第(2)項乃至第(9)項

のいずれかに記載の触媒成分である特許請求の範囲第04項記載のオレフィン類重合用触媒。

04 該ケイ素化合物が、フェニルアルコキシシランおよびアルキルアルコキシシランである特許請求の範囲第03項記載のオレフィン類重合用触媒。

04 該有機アルミニウム化合物がトリアルキルアルミニウムである特許請求の範囲第03項記載のオレフィン類重合用触媒。

01 該トリアルキルアルミニウムが、トリエチルアルミニウムおよびトリイソブチルアルミニウムである特許請求の範囲第04項記載のオレフィン類重合用触媒。

01 該オレフィン類が、エチレン、プロピレンおよび1-ブテンであり、これらの単独重合または共重合に用いられる特許請求の範囲第03項記載のオレフィン類重合用触媒。

3. 発明の詳細な説明

本発明はオレフィン類の重合に供した際、高活性に作用し、しかも立体規則性重合体を高収率で得ることのできる高性能触媒成分の製造方法に係

り、更に詳しくはジアルコキシマグネシウム、芳香族ジカルボン酸のモノおよびジエステル、ハロゲン化炭化水素、およびチタンハロゲン化合物を接触させて得られるオレフィン類重合用触媒成分ならびに該触媒成分、ケイ素化合物および有機アルミニウム化合物からなるオレフィン類重合用触媒に関するものである。

従来、オレフィン類重合用触媒としては、触媒成分としての固体のチタンハロゲン化合物と有機アルミニウム化合物とを組合わせたものが周知であり広く用いられているが、触媒成分および触媒成分中のチタン当りの重合体の収量(以下触媒成分および触媒成分中のチタン当りの重合活性という。)が低いため触媒残渣を除去するための所謂脱灰工程が不可避であった。この脱灰工程は多量のアルコールまたはキレート剤を使用するために、それ等の回収装置または再生装置が必要不可欠であり、資源、エネルギーその他付随する問題が多く、当業者にとっては早急に解決を望まれる重要な課題であった。この煩雑な脱灰工程を省くために触媒

成分とりわけ触媒成分中のチタン当りの重合活性を高めるべく数多くの研究がなされ提案されている。

特に最近の傾向として活性成分であるチタンハロゲン化物等の遷移金属化合物を塩化マグネシウム等の担体物質に担持させ、オレフィン類の重合に供した際に触媒成分中のチタン当りの重合活性を飛躍的に高めたという提案が数多く見かけられる。

しかしながら担体物質としてその主流をしめる塩化マグネシウムに含有される塩素は、チタンハロゲン化物中のハロゲン元素と同様生成重合体に悪影響を及ぼすという欠点を有しており、そのため事実上塩素の影響を無視し得る程の高活性が要求されたり、或いはまた塩化マグネシウムそのものの濃度を低くおさえる必要に迫られるなど未解決な部分を残していた。

本発明者らは、触媒成分当りの重合活性ならびに立体規則性重合体の収率を高度に維持しつつ、生成重合体中の残留塩素を低下させることを目的

として、特願昭57-200454においてオレフィン類重合用触媒成分の製造方法を提案し、所期の目的を達している。さらにオレフィン類の重合、特にプロピレン、1-ブテン等の立体規則性重合を工業的に行なう場合、通常重合系内に芳香族カルボン酸エステルのような電子供与性化合物を共存させることが前記塩化マグネシウムを担体とする触媒成分を有機アルミニウム化合物と組合わせて用いる触媒においては必須とされている。しかし、この芳香族カルボン酸エステルは、生成重合体に特有のエステル臭を付与し、これの除去が当業界では大きな問題となっている。

また、前記塩化マグネシウムを担体とする触媒成分を用いた触媒など、いわゆる高活性担持型触媒においては、重合初期の活性は高いものの失活が大きく、プロセス操作上問題となる上、ブロック共重合等、重合時間をより長くすることが必要な場合、実用上使用することがほとんど不可能であった。この点を改良すべく、例えば特開昭54-94590号公報においては、マグネシウムジハロゲ

ン化合物を出発原料として、触媒成分を調製し、有機アルミニウム化合物、有機カルボン酸エステル、 $M-O-R$ 基を有する化合物などと組合わせてオレフィン類の重合に用いる方法が示されているが、重合時に有機カルボン酸エステルを用いるため、生成重合体の臭いの問題が解決されておらず、また同公報の実施例からもわかるように非常に複雑な操作を必要とする上、性能的にも活性の持続性においても実用上充分なものが得られているとは云えない。

本発明者らは、斯かる従来技術に残された課題を解決すべく鋭意研究の結果本発明に達し茲に提案するものである。

即ち、本発明の特色とするところは、

(A) (a)ジアルコキシマグネシウム、(b)芳香族ジカルボン酸のモノおよびジエステル、(c)ハロゲン化炭化水素、および(d)一般式 TiX_4 （式中Xはハロゲン元素である。）で表わされるチタンハロゲン化物（以下単にチタンハロゲン化物ということがある。）を接触させて得られ、

(B) 一般式 $SiR_m(OR')_{4-m}$ （式中、Rは水素、アルキル基またはアリール基であり、R'はアルキル基またはアリール基であり、mは $0 \leq m \leq 4$ である。）で表わされるケイ素化合物（以下単にケイ素化合物ということがある。）および

(C) 有機アルミニウム化合物と組合わせて用いることを特徴とするオレフィン類重合用触媒成分ならびに

(A) (a)ジアルコキシマグネシウム、(b)芳香族ジカルボン酸のモノおよびジエステル、(c)ハロゲン化炭化水素、および(d)一般式 TiX_4 （式中Xはハロゲン元素である。）で表わされるチタンハロゲン化物（以下、単にチタンハロゲン化物ということがある。）を接触させて得られる触媒成分；

(B) 一般式 $SiR_m(OR')_{4-m}$ （式中、Rは水素、アルキル基またはアリール基であり、R'はアルキル基またはアリール基であり、mは $0 \leq m \leq 4$ である。）で表わされるケイ素化合物（以下、単にケイ素化合物ということがある。）；および

(C) 有機アルミニウム化合物

よりなるオレフィン類重合用触媒を提供するところにある。

本発明によって得られた触媒を用いてオレフィン類の重合を行なった場合、生成重合体が極めて高い立体規則性を有することはもちろん、触媒が非常に高活性であるため生成重合体中の触媒残渣を極めて低くおさえることができ、しかも残留塩素量が微量であるために脱灰工程を全く必要としない程度にまで生成重合体に及ぼす塩素の影響を低減することができる。

生成重合体に含まれる塩素は造粒、成形などの工程に用いる機器の腐食の原因となる上、生成重合体そのものの劣化、黄変等の原因ともなり、これを低減させることができたことは当業者にとって極めて重要な意味をもつものである。

さらに、本発明の特徴とするところは、重合時に芳香族カルボン酸エステルを用いないことによって生成重合体の臭いという大きな問題を解決したばかりか、触媒の単位時間当りの活性が重合の経過に伴って大幅に低下する、いわゆる高活性

担持型触媒の本質的な欠点を解決した触媒を提供するところにある。

また、工業的なオレフィン重合体の製造においては重合時に水素を共存させることがMI制御などの点から一般的とされているが、前記塩化マグネシウムを担体とする触媒成分を用いた触媒は水素共存下では、活性および立体規則性が大幅に低下するという欠点を有していた。しかし、本発明によって得られた触媒を用いて水素共存下にオレフィン類の重合を行なった場合、生成重合体のMIが極めて高い場合においても殆んど活性および立体規則性が低下せず、斯かる効果は当業者にとって極めて大きな利益をもたらすものである。

本発明の効果について更に付言すると、工業的なオレフィン重合体の製造においては生成重合体の嵩比重も非常に大きな問題であるが、本発明によって得られた触媒はこの点においても極めて優れた特性を示している。

本発明において使用されるジアルコキシマグネシウムとしては、ジエトキシマグネシウム、ジブ

トキシマグネシウム、ジフェノキシマグネシウム、ジプロポキシマグネシウム、ジ-sec-ブトキシマグネシウム、ジ-tert-ブトキシマグネシウム、ジイソプロポキシマグネシウム等があげられるが中でもジエトキシマグネシウム、ジプロポキシマグネシウムが好ましい。

本発明で用いられる芳香族ジカルボン酸のモノおよびジエステルとしては、フタル酸またはテレフタル酸のモノおよびジエステルが好ましく、例えば、ジメチルフタレート、ジメチルテレフタレート、ジエチルフタレート、ジエチルテレフタレート、ジプロピルフタレート、ジプロピルテレフタレート、ジブチルフタレート、ジブチルテレフタレート、ジイソブチルフタレート、ジアミルフタレート、ジイソアミルフタレート、エチルブチルフタレート、エチルイソブチルフタレート、エチルプロピルフタレートなどがあげられる。

本発明で用いられるハロゲン化炭化水素としては、常温で液体の芳香族または脂肪族炭化水素の塩化物が好ましく、例えばプロピルクロライド、

ブチルクロライド、ブチルブロマイド、プロピルアイオダイド、クロルベンゼン、ベンジルクロライド、ジクロルエタン、トリクロルエチレン、ジクロルプロパン、ジクロルベンゼン、トリクロルエタン、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン等があげられるが、中でもプロピルクロリド、ジクロルエタン、クロロホルム、四塩化炭素、および塩化メチレンが好ましい。

本発明において使用される一般式 TiX_4 (式中Xはハロゲン元素である。)で表わされるチタンハロゲン化物としては $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 TiI_4 等があげられるが中でも $TiCl_4$ が好ましい。

本発明において使用される前記ケイ素化合物としては、フェニルアルコキシシラン、アルキルアルコキシシランなどがあげられる。さらにフェニルアルコキシシランの例として、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリプロポキシシラン、フェニルトリイソプロポキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシランなどをあげることが

で、アルキルアルコキシシランの例として、トリメトキシエチルシラン、トリメトキシメチルシラン、トリエトキシメチルシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシランなどをあげることができる。

本発明において用いられる有機アルミニウム化合物としては、トリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムハライド、アルキルアルミニウムジハライド、およびこれらの混合物があげられるが、中でもトリアルキルアルミニウムが好ましく、トリエチルアルミニウムおよびトリイソプロピルアルミニウムが特に好ましい。

本発明の触媒成分を得る際、該触媒成分を構成する各原料物質の使用割合は、生成する触媒成分の性能に悪影響を及ぼすことのない限り、任意であり、特に限定するものではないが、通常ジアルコキシマグネシウム1gに対し、芳香族ジカルボン酸のモノおよびジエステルは0.01~2g、好ましくは0.1~1gの範囲であり、チタンハロゲン化物は0.1g以上、好ましくは1g以上の範囲である。

から用いられるチタンハロゲン化物の沸点までの温度範囲で、10分~100時間行なうのが好ましい。

前記接触後得られた組成物に、くり返しチタンハロゲン化物を接触させることも可能であり、またn-ヘプタン等の有機溶媒を用いて洗浄することも可能である。

本発明におけるこれ等一連の操作は酸素および水分等の不存在下に行なわれることが好ましい。

以上の如くして製造された触媒成分は、前記ケイ素化合物および有機アルミニウム化合物と組合せてオレフィン類重合用触媒を形成する。使用される有機アルミニウム化合物は触媒成分中のチタン原子のモル当りモル比で1~1000、好ましくは1~300の範囲で用いられ、該ケイ素化合物は、有機アルミニウム化合物のモル当りモル比で1以下、好ましくは0.005~0.5の範囲で用いられる。

重合は有機溶媒の存在下でも或いは不存在下でも行なうことができ、またオレフィン単量体は気体および液体のいずれの状態でも用いることができる。重合温度は200℃以下好ましくは100℃以

下であり、ハロゲン化炭化水素は、任意の割合で用いられるが、懸濁液を形成し得る量であることが必要である。

なお、この際触媒成分を形成する各原料物質の接触順序および接触方法は特に限定するものではないが、その好ましい態様として、

成分(a)を成分(c)に懸濁させ、得られた懸濁液を、成分(d)に添加して接触反応させ、その際いずれかの時点で成分(b)を共存させる方法をあげることができる。

本発明における各原料物質の接触条件として、ジアルコキシマグネシウムをハロゲン化炭化水素に懸濁させる場合芳香族ジカルボン酸のモノ及びジエステルの存在下または不存在下、通常0℃から用いられるハロゲン化炭化水素の沸点までの温度で100時間以下、好ましくは10時間以下の範囲で懸濁下に保持するのが好ましい。

本発明における前記懸濁液とチタンハロゲン化物との接触は、芳香族ジカルボン酸のモノおよびジエステルの存在下または不存在下、通常-10℃

下であり、重合圧力は100kg/cm²以下、好ましくは50kg/cm²以下である。

本発明方法により製造された触媒を用いて単重合または共重合されるオレフィン類はエチレン、プロピレン、1-ブテン、等である。

以下本発明を実施例および比較例により具体的に説明する。

実施例1

(触媒成分の調製)

窒素ガスで十分に置換され、攪拌機を具備した容量200mlの丸底フラスコにジエトキシマグネシウム5g、ジプロピルフタレート1.5gおよび塩化メチレン50mlを装入して懸濁状態とし、還流下で1時間攪拌した。次いでこの懸濁液を攪拌機を具備した容量500mlの丸底フラスコ中の室温のTiCl₄ 200ml中に圧送し90℃に昇温して2時間攪拌しながら反応させた。反応終了後40℃のn-ヘプタン200mlで10回洗浄し、新たにTiCl₄ 200mlを加えて90℃で2時間攪拌しながら反応させた。

反応終了後40℃まで冷却し、次いでn-ヘプタ

ン 200 ml による洗浄を繰り返し行ない、洗浄液中に塩素が検出されなくなった時点で洗浄終了として触媒成分とした。なお、この際該触媒成分中の固液を分離して固体分のチタン含有率を測定したところ 4.01 重量%であった。

〔重 合〕

窒素ガスで完全に置換された内容積 2.0 l の攪拌装置付オートクレープに、n-ヘプタン 700 ml を装入し、窒素ガス雰囲気を保ちつつトリエチルアルミニウム 301 mg、フェニルトリエトキシシラン 32 mg、次いで前記触媒成分をチタン原子として 0.3 mg 装入した。その後水素ガス 300 ml を装入し 70℃ に昇温してプロピレンガスを導入しつつ 6 kg/cm² の圧力を維持して 4 時間の重合を行なった。重合終了後得られた固体重合体を分別し、80℃ に加温して減圧乾燥した。一方母液を凝縮して重合溶媒に溶存する重合体の量を (A) とし、固体重合体の量を (B) とする。また得られた固体重合体を沸騰 n-ヘプタンで 6 時間抽出し n-ヘプタンに不溶解の重合体を得、この量を (C) とする。

様にして実験を行なった。なお、この際の固体分中のチタン含有率は 3.92 重量%であった。重合に際しては実施例 1 と同様にして実験を行なった。得られた結果は第 1 表に示す通りである。

実施例 4

塩化メチレンの代りに四塩化炭素を使用した以外は実施例 1 と同様にして触媒成分の調製を行なった。なお、この際の固体分中のチタン含有率は 3.71 重量%であった。重合に際しては実施例 1 と同様にして実験を行なった。得られた結果は第 1 表に示す通りである。

実施例 5

塩化メチレンの代りにクロロホルムを使用した以外は実施例 1 と同様にして触媒成分の調製を行なった。なお、この際の固体分中のチタン含有率は 3.86 重量%であった。重合に際しては実施例 1 と同様にして実験を行なった。得られた結果は第 1 表に示す通りである。

実施例 6

TiCl₄ との反応温度を 100℃ とした以外は実施

触媒成分当りの重合活性 (D) を式

$$(D) = \frac{(A) + (B)}{\text{触媒成分重量}} \quad (\%)$$

で表わす。

また結晶性重合体の収率 (E) を式

$$(E) = \frac{(C)}{(B)} \times 100 \quad (\%)$$

で表わし、全結晶性重合体の収率 (F) を式

$$(F) = \frac{(C)}{(A) + (B)} \times 100 \quad (\%)$$

より求めた。また生成重合体中の残留塩素を (G)、生成重合体の M I を (H)、生成重合体の嵩比重を (I) で表わす。得られた結果は、第 1 表に示す通りである。

実施例 2

重合時間を 6 時間にした以外は実施例 1 と同様にして実験を行なった。得られた結果は第 1 表に示す通りである。

実施例 3

塩化メチレンを 25 ml 用いた以外は実施例 1 と同

例 1 と同様にして触媒成分の調製を行なった。なお、この際の固体分中のチタン含有率は 3.36 重量%であった。重合に際しては実施例 1 と同様にして実験を行なった。得られた結果は第 1 表に示す通りである。

実施例 7

懸濁液を圧送する際、TiCl₄ の温度を 0℃ とした以外は実施例 1 と同様にして実験を行なった。なお、この際の固体分中のチタン含有率は 4.11 重量%であった。重合に際しては実施例 1 と同様にして実験を行なった。得られた結果は第 1 表に示す通りである。

実施例 8

ジプロピルフラートを 1.2 g 用いた以外は実施例 1 と同様にして実験を行なった。なお、この際の固体分中のチタン含有率は 3.64 重量%であった。重合に際しては、フェニルトリエトキシシランを 64 mg 使用した以外は実施例 1 と同様にして実験を行なった。得られた結果は第 1 表に示す通りである。

実施例 9

ジプロピルフタレートの代りにジブチルフタレートを2.0g用いた以外は実施例1と同様にして触媒成分の調製を行なった。なお、この際の固体分中のチタン含有率は3.66重量%であった。重合に際しては実施例1と同様にして実験を行なった。得られた結果は第1表に示す通りである。

実施例 10

ジプロピルフタレートの代りにジアミルフタレートを2.0g使用した以外は実施例1と同様にして実験を行なった。なお、この際の固体分中のチタン含有率は4.19重量%であった。重合に際しては実施例1と同様にして実験を行なった。得られた結果は第1表に示す通りである。

比較例 1

〔触媒成分の調製〕

$MgCl_2$ 100 g、安息香酸エチル 31.5 gを窒素ガス雰囲気下で18時間粉碎する。その後該粉碎組成物 100 gを分取し、窒素ガス雰囲気下で内容積2000 mlのガラス製容器に装入し、 $TiCl_4$ 500 mlを加え

て65℃で2時間攪拌反応を行なった。反応終了後40℃まで冷却し、静置してデカンテーションにより上澄液を除去した。次いでn-ヘプタン1000 mlによる洗浄を繰り返し行ない、洗浄液中に塩素が検出されなくなった時点をもって洗浄終了として触媒成分とした。

なお、この際該触媒成分中の固液を分離して固体分のチタン含有率を測定したところ1.28重量%であった。

〔重 合〕

重合に際しては前記触媒成分をチタン原子として1.0g使用した以外は実施例1と同様にして行なった。得られた結果は第1表に示す通りである。

比較例 2

〔触媒成分の調製〕

窒素ガスで十分に置換され、攪拌機を具備した容量200 mlの丸底フラスコにステアリン酸マグネシウム5 g、ジエトキシマグネシウム5 g、安息香酸エチル2.0 mlおよび塩化メチレン50 mlを装入して懸濁状態とし、還流下で1時間攪拌した。次い

てこの懸濁液を攪拌機を具備した容量500 mlの丸底フラスコ中の室温の $TiCl_4$ 200 ml中に圧送し90℃に昇温して2時間攪拌しながら反応させた。反応終了後40℃のn-ヘプタン200 mlで10回洗浄し、新たに $TiCl_4$ 200 mlを加えて90℃で2時間攪拌しながら反応させた。

反応終了後40℃まで冷却し、次いでn-ヘプタン200 mlによる洗浄を繰り返し行ない、洗浄液中に塩素が検出されなくなった時点で洗浄終了として触媒成分とした。なお、この際該触媒成分中の固液を分離して固体分のチタン含有率を測定したところ3.83重量%であった。

〔重 合〕

重合に際してはp-トルイル酸エチルを137 g、触媒成分をTi原子として0.5g使用した以外は実施例1と同様にして実験を行なった。得られた結果は第1表に示す通りである。

第 1 表

	実 施 例										比 較 例	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2
重合溶媒中に溶存する 重合体量 (A) %	5.8	8.1	6.0	6.0	6.8	6.4	6.0	7.1	6.6	5.8	7.3	7.4
固 体 重 合 体 量 (B) %	219	307	211	228	229	255	220	250	235	195	372	336
沸騰 n-ヘプタンに不 溶解の重合体量(C) %	216	303	208	224	226	252	217	246	232	192	352	325
触媒成分当りの重合活 性 (D)	30050	42130	28370	28920	30350	29270	30960	31200	29460	28040	4860	26400
結晶性重合体の収率 (E) %	98.6	98.7	98.6	98.2	98.7	98.8	98.6	98.4	98.7	98.5	94.6	96.7
全結晶性重合体の収率 (F) %	96.1	96.2	95.9	95.7	95.8	96.4	96.0	95.7	96.0	95.6	92.8	94.6
生成重合体中の残留塩 素 (G) ppm	18	13	20	19	18	19	18	17	19	20	138	22
生成重合体の MI (H)	31.2	33.6	30.3	31.6	29.2	22.3	40.1	29.1	28.6	22.6	3.1	6.9
生成重合体の嵩比重 (I)	0.38	0.39	0.39	0.38	0.37	0.37	0.39	0.37	0.37	0.37	0.30	0.32

手 続 補 正 書

昭和59年 1 月 31 日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

1. 事件の表示

昭和58年特許願第152517号

2. 発明の名称

オレフィン類重合用触媒成分および触媒

3. 補正をする者

事件との関係 特 許 出 願 人

住 所 東京都港区虎ノ門1丁目26番5号

名 称 東邦チタニウム株式会社

代表者 根 岸 忠 雄

4. 代 理 人 〒107 電話 586-8670

住 所 東京都港区赤坂4丁目3番1号
共同ビル赤坂312号

氏 名 (7925) 弁理士 片 桐 光 治

5. 補正命令の日付

自 発

6. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲の欄」および「発明の詳細な説明の欄」

7. 補正の内容

1. 明細書の「特許請求の範囲」の欄を別紙の通り訂正する。

2. 明細書の「発明の詳細な説明」の欄を下記の通り補正する。

(1) 明細書第5頁第20行；

「触媒成分の製造方法」を「触媒成分および触媒」と訂正する。

(2) 同第14頁第6行；

「プロビルクロリド」を「プロビルクロライド」と訂正する。

(3) 同第17頁第13～14行；

「1～1000、好ましくは1～300の範囲で」を「1～1000の範囲で」と訂正する。

(4) 同第18頁第3行；

「本発明方法により製造された触媒」を「本発明の触媒成分および触媒」と訂正する。

(5) 同第18頁第5行:

「1-ブテン、等」を「1-ブテン等」と訂正する。

オレフィン類重合用触媒成分。

(4) 該芳香族ジカルボン酸のモノおよびジエステルが、フタル酸またはテレフタル酸のモノおよびジエステルである特許請求の範囲第(1)項または第(2)項記載のオレフィン類重合用触媒成分。

(5) 該フタル酸またはテレフタル酸のモノおよびジエステルが、ジメチルフタレート、ジメチルテレフタレート、ジエチルフタレート、ジエチルテレフタレート、ジプロピルフタレート、ジプロピルテレフタレート、ジブチルフタレート、ジブチルテレフタレート、ジイソブチルフタレート、ジアミルフタレート、ジイソアミルフタレート、エチルブチルフタレート、エチルイソブチルフタレート、またはエチルプロピルフタレートである特許請求の範囲第(4)項記載のオレフィン類重合用触媒成分。

(6) 該ハロゲン化炭化水素が、常温で液体である芳香族または脂肪族炭化水素の塩化物である特許請求の範囲第(1)項または第(2)項記載のオレフィン類重合用触媒成分。

(7) 該

特開昭60-44507(9)

2. 特許請求の範囲

(1) (A) (a) ジアルコキシマグネシウム、(b) 芳香族ジカルボン酸のモノおよびジエステル、(c) ハロゲン化炭化水素、および(d) 一般式 TiX_4 (式中Xはハロゲン元素である。) で表わされるチタンハロゲン化合物を接触させて得られ、

(B) 一般式 $SiR_m(OR')_{4-m}$ (式中、Rは水素、アルキル基またはアリール基であり、R'はアルキル基またはアリール基であり、mは $0 \leq m \leq 4$ である。) で表わされるケイ素化合物、および

(C) 有機アルミニウム化合物と組合わせて用いることを特徴とするオレフィン類重合用触媒成分。

(2) 成分(a)を成分(c)に懸濁させ、得られた懸濁液を、成分(d)に添加して接触反応させ、その際、いずれかの時点で成分(b)を共存させることにより得られる特許請求の範囲第(1)項記載の触媒成分。

(3) 該ジアルコキシマグネシウムが、ジエトキシマグネシウムまたはジプロポキシマグネシウムである特許請求の範囲第(1)項または第(2)項記載の

(7) 該ハロゲン化炭化水素が、クロルベンゼン、ベンジルクロライド、プロピルクロライド、ブチルクロライド、ジクロルエタン、トリクロルエタン、四塩化炭素、クロロホルムまたは塩化メチレンである特許請求の範囲第(1)項または第(2)項記載のオレフィン類重合用触媒成分。

(8) 該ハロゲン化炭化水素が、プロピルクロライド、ジクロルエタン、クロロホルム、四塩化炭素および塩化メチレンである特許請求の範囲第(1)項または第(2)項記載のオレフィン類重合用触媒成分。

(9) 該チタンハロゲン化合物が、 $TiCl_4$ である特許請求の範囲第(1)項または第(2)項記載のオレフィン類重合用触媒成分。

(10) 該ケイ素化合物が、フェニルおよびアルキルアルコキシシランである特許請求の範囲第(1)項または第(2)項記載のオレフィン類重合用触媒成分。

(11) 該有機アルミニウム化合物が、トリエチルアルミニウムおよびトリイソブチルアルミニウムである特許請求の範囲第(1)項または第(2)項記載の

オレフィン類重合用触媒成分。

03 該オレフィン類が、エチレン、プロピレンおよび1-ブテンであり、これらの単独重合または共重合に用いられる特許請求の範囲第(1)項記載のオレフィン類重合用触媒成分。

03(A) (a)ジアルコキシマグネシウム、(b)芳香族ジカルボン酸のモノおよびジエステル、(c)ハロゲン化炭化水素、および(d)一般式 TiX_4 (式中Xはハロゲン元素である。)で表わされるチタンハロゲン化合物を接触させて得られる触媒成分；

(B) 一般式 $SiR_m(OR')_{4-m}$ (式中Rは水素、アルキル基またはアリール基であり、R'はアルキル基またはアリール基であり、mは $0 \leq m \leq 4$ である。)で表わされるケイ素化合物；および

(C) 有機アルミニウム化合物よりなるオレフィン類重合用触媒。

04 成分(A)が特許請求の範囲第(2)項乃至第(9)項のいずれかに記載の触媒成分である特許請求の範囲第3項記載のオレフィン類重合用触媒。

04 該ケイ素化合物が、フェニルアルコキシシ

ランおよびアルキルアルコキシシランである特許請求の範囲第3項記載のオレフィン類重合用触媒。

04 該有機アルミニウム化合物がトリアルキルアルミニウムである特許請求の範囲第3項記載のオレフィン類重合用触媒。

04 該トリアルキルアルミニウムが、トリエチルアルミニウムおよびトリイソブチルアルミニウムである特許請求の範囲第3項記載のオレフィン類重合用触媒。

04 該オレフィン類が、エチレン、プロピレンおよび1-ブテンであり、これらの単独重合または共重合に用いられる特許請求の範囲第3項記載のオレフィン類重合用触媒。

手 続 補 正 書

昭和59年3月30日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

1. 事件の表示

昭和58年特許願第152517号

2. 発明の名称

オレフィン類重合用触媒成分および触媒

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都港区虎ノ門1丁目26番5号

名 称 東邦チタニウム株式会社

代表者 根 岸 忠 雄

4. 代 理 人 〒107 電話 586-8670

住 所 東京都港区赤坂4丁目3番1号
共同ビル赤坂312号

氏 名 (7925) 弁理士 片 桐 光 治

5. 補正命令の日付

自 発

6. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲の欄」および「発明の詳細な説明の欄」

7. 補正の内容

1. 明細書の「特許請求の範囲」の欄を別紙の通り訂正する。

2. 明細書の「発明の詳細な説明」の欄を下記の通り補正する。

(1) 明細書第6頁第2行、第9頁第16行、第10頁第10行、第13頁第7～8行、第13頁第9行、第15頁第18行、第16頁第13～14行および第16頁第19～20行；

「モノおよびジエステル」を「モノまたはジエステル」と訂正する。

2. 特許請求の範囲

(1) (A) (a) ジアルコキシマグネシウム、(b) 芳香族ジカルボン酸のモノまたはジエステル、(c) ハロゲン化炭化水素、および(d) 一般式 $TI\dot{X}_4$ (式中 X はハロゲン元素である。) で表わされるチタンハロゲン化合物を接触させて得られ、

(B) 一般式 $SiR_m(OR')_{4-m}$ (式中、 R は水素、アルキル基またはアリール基であり、 R' はアルキル基またはアリール基であり、 m は $0 \leq m \leq 4$ である。) で表わされるケイ素化合物、および

(C) 有機アルミニウム化合物

と組合せて用いることを特徴とするオレフィン類重合用触媒成分。

(2) 成分(a)を成分(c)に懸濁させ、得られた懸濁液を、成分(d)に添加して接触反応させ、その際、いずれかの時点で成分(b)を共存させることにより得られる特許請求の範囲第(1)項記載の触媒成分。

(3) 該ジアルコキシマグネシウムが、ジエトキシマグネシウムまたはジプロポキシマグネシウムである特許請求の範囲第(1)項または第(2)項記載の

(7) 該ハロゲン化炭化水素が、クロルベンゼン、ベンジクロライド、プロピルクロライド、ブチルクロライド、ジクロルエタン、トリクロルエタン、四塩化炭素、クロロホルムまたは塩化メチレンである特許請求の範囲第(1)項または第(2)項記載のオレフィン類重合用触媒成分。

(8) 該ハロゲン化炭化水素が、プロピルクロライド、ジクロルエタン、クロロホルム、四塩化炭素および塩化メチレンである特許請求の範囲第(1)項または第(2)項記載のオレフィン類重合用触媒成分。

(9) 該チタンハロゲン化合物が、 $TiCl_4$ である特許請求の範囲第(1)項または第(2)項記載のオレフィン類重合用触媒成分。

(10) 該ケイ素化合物が、フェニルおよびアルキルアルコキシランである特許請求の範囲第(1)項または第(2)項記載のオレフィン類重合用触媒成分。

(11) 該有機アルミニウム化合物が、トリエチルアルミニウムおよびトリイソブチルアルミニウムである特許請求の範囲第(1)項または第(2)項記載の

オレフィン類重合用触媒成分。

(4) 該芳香族ジカルボン酸のモノまたはジエステルが、フタル酸またはテレフタル酸のモノまたはジエステルである特許請求の範囲第(1)項または第(2)項記載のオレフィン類重合用触媒成分。

(5) 該フタル酸またはテレフタル酸のモノまたはジエステルが、ジメチルフタレート、ジメチルテレフタレート、ジエチルフタレート、ジエチルテレフタレート、ジプロピルフタレート、ジプロピルテレフタレート、ジブチルフタレート、ジブチルテレフタレート、ジイソブチルフタレート、ジアミルフタレート、ジイソアミルフタレート、エチルブチルフタレート、エチルイソブチルフタレート、またはエチルプロピルフタレートである特許請求の範囲第(4)項記載のオレフィン類重合用触媒成分。

(6) 該ハロゲン化炭化水素が、常温で液体である芳香族または脂肪族炭化水素の塩化物である特許請求の範囲第(1)項または第(2)項記載のオレフィン類重合用触媒成分。

オレフィン類重合用触媒成分。

(12) 該オレフィン類が、エチレン、プロピレンおよび1-ブテンであり、これらの単独重合または共重合に用いられる特許請求の範囲第(1)項記載のオレフィン類重合用触媒成分。

(13) (A) (a) ジアルコキシマグネシウム、(b) 芳香族ジカルボン酸のモノまたはジエステル、(c) ハロゲン化炭化水素、および(d) 一般式 $TI\dot{X}_4$ (式中 X はハロゲン元素である。) で表わされるチタンハロゲン化合物を接触させて得られる触媒成分；

(B) 一般式 $SiR_m(OR')_{4-m}$ (式中 R は水素、アルキル基またはアリール基であり、 R' はアルキル基またはアリール基であり、 m は $0 \leq m \leq 4$ である。) で表わされるケイ素化合物；および

(C) 有機アルミニウム化合物

よりなるオレフィン類重合用触媒。

(14) 成分(A)が特許請求の範囲第(2)項乃至第(9)項のいずれかに記載の触媒成分である特許請求の範囲第(13)項記載のオレフィン類重合用触媒。

(15) 該ケイ素化合物が、フェニルアルコキシシ

ランおよびアルキルアルコキシランである特許請求の範囲第03項記載のオレフィン類重合用触媒。

04 該有機アルミニウム化合物がトリアルキルアルミニウムである特許請求の範囲第04項記載のオレフィン類重合用触媒。

05 該トリアルキルアルミニウムが、トリエチルアルミニウムおよびトリイソブチルアルミニウムである特許請求の範囲第05項記載のオレフィン類重合用触媒。

06 該オレフィン類が、エチレン、プロピレンおよび1-ブテンであり、これらの単独重合または共重合に用いられる特許請求の範囲第06項記載のオレフィン類重合用触媒。